

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-238736

(43)Date of publication of application : 26.08.2004

(51)Int.Cl. C23C 14/06
B23B 27/14
C23C 14/32

(21)Application number : 2004-007104

(71)Applicant : HITACHI TOOL ENGINEERING LTD

(22)Date of filing : 14.01.2004

(72)Inventor : ISHIKAWA TAKASHI

(30)PriorityPriority number : 2003009514 Priority date : 17.01.2003 Priority country : JP

(54) HARD FILM, AND HARD FILM-COATED TOOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard film which has excellent adhesiveness, hardness, high temperature oxidation resistance and wear resistance, and to provide a tool coated with the hard film.

SOLUTION: The hard film is formed by an arc discharge type ion plating method, and has a composition consisting of metallic components expressed by Al_xCr_{1-x} or $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$ and nonmetallic components expressed by $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_{\alpha}C_{\beta}O_{\gamma}$. The hard film has the maximum X-ray diffraction intensity in the (200) face or the (111) face, and has binding energy among Al and/or Cr and oxygen in the range of 525 to 535 eV in X-ray photoelectron spectroscopy, or has binding energy among Al, Cr and/or Si and oxygen in the range of 525 to 535 eV in X-ray photoelectron spectroscopy, or has a rock salt crystal structure, and in which the half-value width of 2θ of the X-ray diffraction peak in the (111) face or the (200) face is 0.5 to 2 degrees, and oxygen is largely present on the crystal grain boundaries to the insides of the crystal grains of the hard film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238736

(P2004-238736A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/06	C 2 3 C 14/06	3 C 0 4 6
B 2 3 B 27/14	B 2 3 B 27/14	4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/32	C 2 3 C 14/32	Z

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2004-7104 (P2004-7104)
(22) 出願日 平成16年1月14日 (2004. 1. 14)
(31) 優先権主張番号 特願2003-9514 (P2003-9514)
(32) 優先日 平成15年1月17日 (2003. 1. 17)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000233066
日立ツール株式会社
東京都江東区東陽4丁目1番13号
(72) 発明者 石川 剛史
千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール株式会社成田工場内
Fターム(参考) 3C046 FF11 FF13 FF21
4K029 AA02 AA04 BA41 BA43 BA58
BA64 BB02 BC02 BD05 CA03
DD06 EA01

(54) 【発明の名称】 硬質皮膜及び硬質皮膜被覆工具

(57) 【要約】

【課題】 密着性、硬度、耐高温酸化特性及び耐摩耗性に優れた硬質皮膜及びかかる硬質皮膜で被覆された工具を提供する。

【解決手段】 アーク放電式イオンプレーティング法により形成した硬質皮膜であって、 Al_xCr_{1-x} 又は $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$ により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_{\alpha}C_{\beta}O_{\gamma}$ により表される非金属成分とからなる組成を有し、(200)面又は(111)面に最大X線回折強度を有し、X線光電子分光分析における525～535 eVの範囲にAl及び/又はCrと酸素との結合エネルギーを有し、又はX線光電子分光分析における525～535 eVの範囲にAl、Cr及び/又はSiと酸素との結合エネルギーを有し、又は岩塩型の結晶構造を有し(111)面又は(200)面のX線回折ピークの2θの半価幅が0.5～2度であり、酸素は前記硬質皮膜の結晶粒内より結晶粒界に多く存在することを特徴とする硬質皮膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アーク放電式イオンブレーティング法により形成した硬質皮膜であって、 Al_xCr_{1-x} （但し、 x は原子比率で $0.45 \leq x \leq 0.75$ を満たす。）により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_{\alpha}C_{\beta}O_{\gamma}$ （但し、 α 、 β 及び γ はそれぞれ原子比率で、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.35$ 、及び $0.01 \leq \gamma \leq 0.25$ を満たす。）により表される非金属成分とからなる組成を有し、(200) 面又は (111) 面に最大 X 線回折強度を有し、X 線光電子分光分析における 525～535 eV の範囲に Al 及び／又は Cr と酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 2】

アーク放電式イオンブレーティング法により形成した硬質皮膜であって、 $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$ （但し、 x 及び y はそれぞれ原子比率で $0.45 \leq x \leq 0.75$ 、及び $y \leq 0.35$ を満たす。）により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_{\alpha}C_{\beta}O_{\gamma}$ （但し、 α 、 β 及び γ はそれぞれ原子比率で、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.35$ 、及び $\gamma \leq 0.25$ を満たす。）により表される非金属成分とからなる組成を有し、X 線光電子分光分析における 525～535 eV の範囲に Al、Cr 及び／又は Si と酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 3】

請求項 2 記載の硬質皮膜において、Si は窒化物、酸化物及び金属の状態で存在し、X 線光電子分光分析により求めた Si 金属及びその窒化物及び酸化物の相対強度をそれぞれ $I(Si)$ 、 $I(Si-N)$ 及び $I(Si-O)$ とすると（但し、 $I(Si) + I(Si-N) + I(Si-O) = 100\%$ ）、 $I(Si-N)$ が 52% 以上であることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 4】

請求項 2 又は 3 記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜の (200) 面又は (111) 面に最大 X 線回折強度を有する結晶構造としたことを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 5】

アーク放電式イオンブレーティング法により形成した硬質皮膜であって、 $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$ （但し、 x 及び y はそれぞれ原子比率で $0.45 \leq x \leq 0.75$ 、及び $0 \leq y \leq 0.35$ 、及び $0.5 \leq x+y < 1$ を満たす。）により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_{\alpha}C_{\beta}O_{\gamma}$ （但し、 α 、 β 及び γ はそれぞれ原子比率で、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.35$ 、及び $0.003 \leq \gamma \leq 0.25$ を満たす。）により表される非金属成分とからなる組成、及び岩塩型の結晶構造を有し、(111) 面又は (200) 面の X 線回折ピークの 2θ の半価幅が $0.5 \sim 2$ 度であり、酸素は前記硬質皮膜の結晶粒内より結晶粒界に多く存在すること

を特徴とする硬質皮膜。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜の X 線光電子分光分析における 525～535 eV の範囲に Al、Cr 及び／又は Si と酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜の最表面から 500 nm 以内の深さ領域で酸素濃度が最大となることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 8】

請求項 5～7 のいずれかに記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜の $I(111)$ 及び $I(200)$ をそれぞれ $I(111)$ 面及び $I(200)$ 面の X 線回折強度とすると、 $0.3 \leq I(200)/I(111) \leq 1.2$ であることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜のナノインデンテーション法により求めた弾性回復率 E が 28～42% であることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 10】

請求項 9 記載の硬質皮膜において、該弾性回復率 E が 30～40% であることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれかに記載の硬質皮膜において、前記非金属成分と前記金属成分との比が 1.1 以上であることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 12】

請求項 1、2 及び 5 のいずれかに記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜を A 層とし、該 A 層とは別の少なくとも硬質皮膜である B 層とからなり、該 B 層は、 $Ti_{1-z}Si_z$ （但し、 z は原子比率で $0 \leq z < 0.35$ を満たす。）により表される金属成分と、 $N_fB_hC_vO_w$ （但し、 f 、 h 、 v 、 w はそれぞれ原子比率で、 $0 \leq f \leq 1$ 、 $0 \leq h < 1$ 、 $0 \leq v < 1$ 、 $0 \leq w < 1$ を満たす。）により表される非金属成分とからなる組成で示され、該 B 層は該 A 層の直上及び／又は最表層に被覆されることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 13】

請求項 12 記載の硬質皮膜において、該 B 層は $w > 0$ を満たし、X 線光電子分光分析における 525 eV～535 eV の範囲にピーク強度を示すことを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 14】

請求項 12 記載の硬質皮膜において、該 B 層は $z \geq 0.02$ 、 $f > 0.5$ 、 $w > 0$ を満たし、X 線光電子分光分析において 95～105 eV の範囲にピーク強度を示し、該硬質皮膜の B 層に少なくとも Si 窒化物、Si 酸化物及び Si 金属の結合状態が存在し、Si の窒化物の

強度比率を $I(Si-N)$ 、 Si の酸化物の強度比率を $I(Si-O)$ 、 Si の金属の強度比率を $I(Si)$ 、但し、 $I(Si-N) + I(Si-O) + I(Si) = 100\%$ とした時、 $I(Si-N)$ の比率が 55% 以上、 85% 未満であることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 15】

請求項 12～14 のいずれかに記載の硬質皮膜において、該 A 層の厚さが $0.1\mu m$ 以上、 $6\mu m$ 以下、該 B 層の厚さが $0.01\mu m$ 以上、 $4\mu m$ 以下であり、膜全体の厚さが $10\mu m$ 未満であることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 16】

請求項 1～15 のいずれかに記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜表面を機械加工により平滑化したことを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 17】

請求項 1～16 のいずれかに記載の硬質皮膜で被覆されていることを特徴とする工具。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の硬質皮膜被覆工具において、前記硬質皮膜の直上に他の硬質皮膜が形成されていることを特徴とする硬質皮膜被覆工具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超硬合金、高速度鋼、ダイス鋼等に被覆する耐摩耗性、密着性及び耐高温酸化特性に優れた硬質皮膜に関し、特に切削工具、金型、軸受け、ダイス、ロール等、高硬度が要求される耐摩耗部材や内燃機関部品等の耐熱部材の表面に被覆する硬質皮膜に関する。本発明はまたかかる硬質皮膜で形成した工具に関する。

【背景技術】

【0002】

高温酸化特性に優れた硬質皮膜として、種々の $AlCr$ 系硬質皮膜が提案されている。特許文献 1 は、一般式： $(Al_aM_b)_{100-c}X_c$ (M は Ti 、 Ta 、 V 、 Cr 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 W 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 及び Mn からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、 X は N 、 O 及び C からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、 a 、 b 及び c はそれぞれ原子%で、 $60\% \leq a \leq 98.5\%$ 、 $1.5\% \leq b \leq 40\%$ 、 $0\% < c \leq 65\%$ 、及び $a+b=100\%$ を満たす。) で表わされる組成を有する高硬度耐摩耗性非晶質硬質皮膜を開示している。しかしこの非晶質膜のヌーブ硬さは最大でも $21GPa$ 程度であり、耐摩耗性及び密着性が十分でない。

特許文献 2 は、真空チャンバー内に配置された $25 \sim 50$ 原子%の Al 及び $75 \sim 50$ 原子%の Cr からなるターゲットからアーク放電により Al と Cr の混合蒸気

して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応により $800 \sim 900$ 度でも酸化されない耐高温酸化特性に優れた $Al-Cr-N$ 系複合硬質皮膜を基板上に形成させる方法を開示している。

特許文献 3 は、母材の表面に Ti 系、 Cr 系、 Si 系、又は Al 系中間層を形成した後、中間層の表面に $AlCrN$ 系硬質皮膜をコーティングする工具の表面処理方法を開示している。これらの硬質皮膜は $AlCr$ の窒化物であり、約 1000 度の耐高温酸化特性を有しているが、 1000 度を超える耐酸化性を有さない。更にこれらの硬質皮膜の Hv 硬度は $21GPa$ 程度と不十分であり、耐摩耗性に乏しい。

【0003】

【特許文献 1】特許第 3027502 号公報

【特許文献 2】特許第 3039381 号公報

【特許文献 3】特開 2002-160129 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、密着性、硬度、耐高温酸化特性及び耐摩耗性に優れた硬質皮膜を提供することである。本発明の別の目的はかかる硬質皮膜で被覆された工具を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第 1 の硬質皮膜は、アーク放電式イオンプレーティング法により形成した硬質皮膜であって、 Al_xCr_{1-x} (但し、 x は原子比率で $0.45 \leq x \leq 0.75$ を満たす。) により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma$ (但し、 α 、 β 及び γ はそれぞれ原子比率で、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.35$ 、及び $0.01 \leq \gamma \leq 0.25$ を満たす。) により表される非金属成分とからなる組成を有し、(200) 面又は (111) 面に最大 X 線回折強度を有し、X 線光電子分光分析における $525 \sim 535 eV$ の範囲に Al 及び/又は Cr と酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする。第 1 の硬質皮膜において、 x は $0.5 \sim 0.7$ であるのが好ましい。 α は $0 \sim 0.12$ であるのが好ましく、 $0 \sim 0.08$ であるのがより好ましい。 β は $0 \sim 0.2$ であるのが好ましく、 $0 \sim 0.1$ であるのがより好ましい。 γ は $0.01 \sim 0.2$ であるのが好ましい。

本発明の第 2 の硬質皮膜は、アーク放電式イオンプレーティング法により形成した硬質皮膜であって、 $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$ (但し、 x 及び y はそれぞれ原子比率で $0.45 \leq x \leq 0.75$ 、及び $y \leq 0.35$ を満たす。) により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma$ (但し、 α 、 β 及び γ はそれぞれ原子比率で、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.35$ 、及び $\gamma \leq 0.25$ を満たす。) により表される非金属成分とから

なる組成を有し、X線光電子分光分析における525～535 eVの範囲にAl、Cr及び／又はSiと酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする。第2の硬質皮膜において、xは0.5～0.7であるのが好ましい。yの上限は0.2であるのが好ましく、下限は0.005であるのが好ましく、0.01であるのがより好ましい。αは0～0.12であるのが好ましく、0～0.08であるのがより好ましい。βは0～0.2であるのが好ましく、0～0.1であるのがより好ましい。γは0.01～0.25であるのが好ましく、0.01～0.2であるのがより好ましい。第2の硬質皮膜において、Siは窒化物、酸化物及び金属の状態が存在し、X線光電子分光分析により求めたSi金属及びその窒化物及び酸化物の相対強度をそれぞれI(Si)、I(Si-N)及びI(Si-O)とすると(但し、I(Si)+I(Si-N)+I(Si-O)=100%)、I(Si-N)が52%以上であるのが好ましい。またこの硬質皮膜は(200)面又は(111)面に最大X線回折強度を有する結晶構造を有するのが好ましい。

本発明の第3の硬質皮膜は、アーク放電式イオンプレーティング法により形成した硬質皮膜であって、 $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$ (但し、x及びyはそれぞれ原子比率で $0.45 \leq x \leq 0.75$ 、及び $0 \leq y \leq 0.35$ 、及び $0.5 \leq x+y < 1$ を満たす。)により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_{\alpha}C_{\beta}O_{\gamma}$ (但し、α、β及びγはそれぞれ原子比率で、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.35$ 、及び $0.003 \leq \gamma \leq 0.25$ を満たす。)により表される非金属成分とからなる組成、及び岩塩型の結晶構造を有し、(111)面又は(200)面のX線回折ピークの2θの半価幅が0.5～2度であり、酸素は前記硬質皮膜の結晶粒内より結晶粒界に多く存在することを特徴とする。第3の硬質皮膜において、xは0.5～0.7であるのが好ましい。yは0～0.2であるのが好ましく、0～0.1であるのがより好ましい。αは0～0.12であるのが好ましく、0～0.08であるのがより好ましい。βは0～0.2であるのが好ましく、0～0.1であるのがより好ましい。γは0.01～0.25であるのが好ましく、0.01～0.2であるのがより好ましい。第3の硬質皮膜は、X線光電子分光分析における525～535 eVの範囲にAl、Cr及び／又はSiと酸素との結合エネルギーを有するのが好ましい。第3の硬質皮膜の最表面から500 nm以内の深さ領域で酸素濃度が最大となるのが好ましい。またI(111)及びI(200)をそれぞれ(111)面及び(200)面のX線回折強度とすると、 $0.3 \leq I(200)/I(111) \leq 1.2$ であるのが好ましい。

第1～第3の硬質皮膜において、耐摩耗性と密着性のバランスから、本発明の硬質皮膜のEは28～42%であるのが好ましく、30～40%であるのがより好まし

い。特に、第1及び第2の硬質皮膜のEは30～40%であるのが好ましく、第3の硬質皮膜のEは28%～40%であるのが好ましい。ここでEは $100 - [(接触深さ) / (最大荷重時の最大変位量)]$ により求められる。接触深さ及び最大荷重時の最大変位量はナノインデントーション法により求められる(W. C. Oliver and G. M. Pharr: J. Mater. Res., Vol. 7, NO. 6, June 1992, pp. 1564-1583)。

本発明の第1～第3のいずれかの硬質皮膜をA層と称し、該A層とは別の少なくとも硬質皮膜であるB層とからなり、該B層は、 $Ti_{1-z}Si_z$ (但し、zは原子比率で $0 \leq z < 0.35$ を満たす。)により表される金属成分と、 $N_fB_hC_vO_w$ (但し、f、h、v、wはそれぞれ原子比率で、 $0 \leq f \leq 1$ 、 $0 \leq h < 1$ 、 $0 \leq v < 1$ 、 $0 \leq w < 1$ を満たす。)により表される非金属成分とからなる組成で示され、該B層は該A層の直上及び／又は最表層に被覆されることを特徴とする。これにより、硬質皮膜を高硬度化することが可能となり、また基体との密着性を改善した。更に、A層とB層とにおける2層間の塑性変形性の差を改善することによって2層間に生じる歪を低減し、この結果、特に密着性においても優れ、耐摩耗性も大幅に改善することを可能にした。該B層は $w > 0$ を満たし、X線光電子分光分析における525 eV～535 eVの範囲にピーク強度を示すことは、酸素を添加、更に酸化物結合を有する場合、特に皮膜が高硬度化され好ましい。該B層は $z \geq 0.02$ 、 $f > 0.5$ 、 $w > 0$ を満たし、X線光電子分光分析において95～105 eVの範囲にピーク強度を示し、B層に少なくともSi窒化物、Si酸化物及びSi金属の結合状態が存在し、Siの窒化物の強度比率をI(Si-N)、Siの酸化物の強度比率をI(Si-O)、Siの金属の強度比率をI(Si)、但し、 $I(Si-N) + I(Si-O) + I(Si) = 100\%$ とした時、I(Si-N)の比率が55%以上、85%未満であることが、皮膜の高硬度化に有効に作用し好ましい。該A層の厚さが0.1 μm以上、6 μm以下、該B層の厚さが0.01 μm以上、4 μm以下であり、硬質皮膜全体の厚さが10 μm未満であることが、耐摩耗性と密着性のバランスが最適であり好ましい。

本発明の第1～第3の硬質皮膜において、金属元素の合計量(Al+Cr又はAl+Cr+Si)に対する非金属元素の合計量(N+B+C+O)の比は化学量論的に1超であり、1.1以上であるのが好ましい。またこの比の上限は1.7であるのが好ましい。この比が1.7を超えると、硬質皮膜の耐剥離性が低下する。

【発明の効果】

【0006】

本発明を適用することにより、密着性、硬度、耐高温酸化特性及び耐摩耗性に優れた硬質皮膜を提供すること

7
 ができる。また本発明の硬質皮膜で被覆された工具もしくは部材を提供することで、常温並びに高温環境下で耐熱性や耐摩耗性が要求される工具もしくは部材において、耐摩耗性を著しく向上させることができ、産業上の各分野において大幅な製造コスト低減が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

第1の硬質皮膜の組成は、 Al_xCr_{1-x} （但し、 x は原子比率で $0.45 \leq x \leq 0.75$ を満たす。）により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_{\alpha}C_{\beta}O_{\gamma}$ （但し、 α 、 β 及び γ はそれぞれ原子比率で、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.35$ 及び $0.01 \leq \gamma \leq 0.25$ を満たす。）により表される非金属成分とからなる組成を有する。

Al の含有量 x が 0.45 未満では、硬度及び耐高温酸化特性の改善効果が十分でなく、また 0.75 超では、残留圧縮応力が過大になり、被覆直後に皮膜の自己破壊を誘発し、強度が急激に低下する。 x の好ましい範囲は $0.5 \sim 0.7$ である。窒素の添加により、硬質皮膜と相手材との耐溶着性が向上するとともに、高温下での摩擦係数が低減するので好ましい。しかしながら、窒素の含有量 α が 0.15 超では皮膜が脆化する。 α の上限値は好ましくは 0.12 であり、より好ましくは 0.08 である。炭素の添加は硬質皮膜の硬度を高め、室温での摩擦係数の低減に効果的である。炭素の含有量 β が 0.35 超では硬質皮膜は脆い。 β の上限値は好ましくは 0.2 であり、より好ましくは 0.1 である。酸素は硬質皮膜の硬度、耐高温酸化性及び耐摩耗性、並びに硬質皮膜と基体との密着性を向上させる効果を有する。このような効果を得るためには、酸素の含有量 γ は $0.01 \sim 0.25$ にすることが必要である。 γ が 0.01 未満では酸素の十分な添加効果が得られず、また 0.25 を超えると皮膜硬度が著しく低下し、耐摩耗性に乏しくなる。 γ は好ましくは $0.01 \sim 0.2$ 、特に $0.02 \sim 0.2$ である。金属元素の合計量（ $Al + Cr$ ）に対する非金属元素の合計量（ $N + B + C + O$ ）の比は化学量論的に1超であり、 1.1 以上であるのが好ましい。この比の上限は 1.7 であるのが好ましい。

【0008】

第2の硬質皮膜の組成は、 $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$ （但し、 x 及び y はそれぞれ原子比率で $0.45 \leq x \leq 0.75$ 、及び $y \leq 0.35$ を満たす。）により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_{\alpha}C_{\beta}O_{\gamma}$ （但し、 α 、 β 及び γ はそれぞれ原子比率で、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.35$ 、及び $\gamma \leq 0.25$ を満たす。）により表される非金属成分とからなる組成を有する。第2の硬質皮膜の組成は、 Si を含有する以外第1硬質皮膜の組成と同じである。従って、ここでは Si についてのみ述べる。それ以外の元素については第1の硬質皮膜と同じで良い。また組織及び特性についても、特

に断りがない限り第1硬質皮膜と同じで良い。 Si の添加により硬質皮膜は高硬度化し、耐摩耗性が大幅に改善される。 Si の含有量 y は一般に 0.35 以下であり、好ましくは 0.2 以下である。 y が 0.35 超では、硬質皮膜中の残留圧縮応力が過大になり、被覆直後に自己破壊を誘発することがあるのみならず、六方晶が形成されることもあり、強度が急激に低下する。 y の下限は 0.005 が好ましく、 0.01 がより好ましい。金属元素の合計量（ $Al + Cr + Si$ ）に対する非金属元素の合計量（ $N + B + C + O$ ）の比は化学量論的に1超であり、 1.1 以上であるのが好ましい。この比の上限は 1.7 であるのが好ましい。

【0009】

第3の硬質皮膜の組成は、 $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$ （但し、 x 及び y はそれぞれ原子比率で $0.45 \leq x \leq 0.75$ 、及び $0 \leq y \leq 0.35$ 、及び $0.5 \leq x + y < 1$ を満たす。）により表される金属成分と、 $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_{\alpha}C_{\beta}O_{\gamma}$ （但し、 α 、 β 及び γ はそれぞれ原子比率で、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.35$ 及び $0.003 \leq \gamma \leq 0.25$ を満たす。）により表される非金属成分とからなる組成を有する。第3の硬質皮膜の組成は、 Si を含有することと O の含有量以外第1の硬質皮膜の組成と同じである。従って、ここでは Si 及び O の含有量についてのみ述べる。それ以外の元素の含有量については第1の硬質皮膜と同じで良く、また組織及び特性についても、特に断りがない限り第1の硬質皮膜と同じで良い。 Si の添加により硬質皮膜は高硬度化し、耐摩耗性が大幅に改善される。 Si の含有量 y は一般に $0 \sim 0.35$ であり、好ましくは $0 \sim 0.2$ であり、より好ましくは $0 \sim 0.1$ である。 y が 0.35 超では、硬質皮膜中の残留圧縮応力が過大になり、被覆直後に自己破壊を誘発することがあるのみならず、六方晶が形成されることもあり、強度が急激に低下する。 y の下限は 0 であるので、第3の硬質皮膜は Si を含有しない場合もある。酸素の含有量 γ は $0.003 \sim 0.25$ である。 γ が 0.003 未満であると、酸素の添加効果が得られない。また γ が 0.25 超では、皮膜硬度が著しく低下し、耐摩耗性に乏しくなる。 γ の好ましい下限は 0.01 であり、好ましい上限は 0.2 である。金属元素の合計量（ $Al + Cr + Si$ ）に対する非金属元素の合計量（ $N + B + C + O$ ）の比は化学量論的に1超であり、 1.1 以上であるのが好ましい。この比の上限は 1.7 であるのが好ましい。

【0010】

本発明の第1～第3の硬質皮膜の結晶構造は（200）面又は（111）面に最大X線回折強度を有する。（111）面又は（200）面のX線回折ピークにおける 2θ の半価幅は $0.5 \sim 2.0$ 度であるのが好ましい。（111）面及び（200）面のX線回折強度の比 $[I(200)/I(111)]$ は $0.3 \sim 1.2$ である

のが好ましい。 $I(200)/I(111)$ が0.3未満の場合、硬質皮膜の結晶性が低く、異常摩耗が起こりやすい。従来の非晶質硬質皮膜では、この傾向が強い。一方、 $I(200)/I(111)$ が1.2超の場合、皮膜硬度が低下し、耐摩耗性が劣化する傾向がある。従って、本発明のいずれの硬質皮膜も岩塩型の結晶構造を有することが分かる。このような結晶構造のため、優れた靱性及び基体との密着性を有する。Siを含有する硬質皮膜の場合、X線光電子分光分析により求めたSi金属及びその窒化物及び酸化物の相対強度をそれぞれ $I(Si)$ 、 $I(Si-N)$ 及び $I(Si-O)$ とすると(但し、 $I(Si) + I(Si-N) + I(Si-O) = 100\%$)、 $I(Si-N)$ は5.2%以上であるのが好ましい。この条件を満足する硬質皮膜は高硬度であり、耐摩耗性に優れている。

【0011】

本発明の第1～第3の硬質皮膜が有する酸素の結合について述べる。一般に硬質皮膜内の残留圧縮応力が増加すると、皮膜は高硬度化するが、基体との密着性が劣化する傾向がある。このように硬度と密着性はトレードオフの関係にあるので、従来は基体との密着性をある程度犠牲にしながら高硬度化を図ってきた。本発明は、AlCr系又はAlCrSi系の皮膜に酸素を含有させるとともに、酸素が結晶粒内より結晶粒界に多く存在するように制御することにより、外部から皮膜内への酸素の拡散を抑制して耐酸化性を大幅に改善し、高硬度でありながら残留圧縮応力を著しく低減させ、もって基体との密着性を著しく改善した。所定量の酸素を含有する本発明の硬質皮膜は、X線光電子分光分析において5.25～5.35 eVにAl及び/又はCr(或いはAl、Cr及び/又はSi)と酸素との結合エネルギーを有する。Al-O及び/又はCr-O(又はAl-O、Cr-O及び/又はSi-O)の存在により、酸素の拡散経路となる結晶粒界が不明瞭となって酸素が拡散しにくくなる。またCr及びAl、及びSiが窒化物、酸化物及び酸窒化物の状態が存在するため、硬質皮膜が緻密化し、硬質皮膜の酸化が抑制されるとともに、高硬度を有するようになる。硬質皮膜の最表面から膜厚方向に500 nm以内の深さ領域で酸素濃度が最大となる場合、酸素の拡散が抑制され、耐高温酸化特性が著しく改善され、また低摩

【0012】

本発明の第1～第3の硬質皮膜の弾性回復率は、ナノインデンテーション法により求めたEは28～42%であるのが好ましい。この範囲のEは、バイアス電圧、各反応ガスの分圧、基体温度等の成膜条件を制御することにより達成できる。Eが42%を超えると、硬質皮膜内の残留圧縮応力が高くなり過ぎて靱性に乏しくなり、基体に対する密着性が低下する。またEが28%未満の場合、

合、硬質皮膜は強度及び耐摩耗性が不十分であり、異常摩耗等が起こる。好ましいEは30～40%であり、特に32%～38%である。

【0013】

本発明の硬質皮膜の直上に他の硬質皮膜を形成することにより、耐摩耗性を更に向上させることができる。そこで硬質皮膜の構成を、本発明の第1～第3のいずれかの硬質皮膜からなるA層と、該A層とは別の少なくとも硬質皮膜であるB層とからなり、該B層は、 $Ti_{1-z}Si_z$ (但し、zは原子比率で $0 \leq z < 0.35$ を満たす。)により表される金属成分と、 $NfBhCvO_w$ (但し、f、h、v、wはそれぞれ原子比率で、 $0 \leq f \leq 1$ 、 $0 \leq h < 1$ 、 $0 \leq v < 1$ 、 $0 \leq w < 1$ を満たす。)により表される非金属成分とからなる組成で示され、該B層は該A層の直上及び/又は最表層に被覆されることを特徴とする。この硬質皮膜の構成は、(TiSi)N系皮膜、並びに基体との密着性に優れ、耐摩耗性を一層改善することが可能となる硬質皮膜を見出すことを目的に、皮膜組成並びに被覆方法に関して研究を重ねた結果、(TiSi)N系皮膜の下層膜として最適な硬質皮膜を見出し、これらの改善に加え(TiSi)N系皮膜のSiの結合状態を制御することにより(TiSi)N系皮膜の特性を更に改善することに成功し、耐摩耗性の大幅な改善を可能にした。本発明(TiSi)N系皮膜の下層膜が従来の硬質皮膜に比べて優れた耐摩耗性を発揮する理由は以下のりである。

1) A層が従来の(A1Ti)N系皮膜又はCrとAlを主成分にした従来の皮膜と比較して、高硬度で、耐高温酸化特性が極めて優れるためである。

2) A層が耐塑性変形性に優れ、(TiSi)N系皮膜との差が改善された事により2層間の密着性に優れ、更に基体との密着性も優れることである。従来の硬質皮膜は、CrとAlを主成分とする硬質皮膜と(TiSi)N系皮膜を2層以上積層している。しかし、(CrAl)N系皮膜の硬度並びに耐高温酸化特性、耐摩耗性が十分ではない。これは(CrAl)N系皮膜の最適組成並びに被覆方法に関する詳細な検討が成されておらず、皮膜硬度が十分ではなく、2層間の耐塑性変形性能の差が大きく、2層間の密着性が十分でないためである。従来の(CrAl)N系皮膜を下層膜とし、(TiSi)N系皮膜を上層膜では、硬質皮膜全体に応力場が作用した際に、上層の(TiSi)N系皮膜は塑性変形量が小さく、下層の(CrAl)N系皮膜は塑性変形量が大きいため、上層膜と下層膜との間に歪が生じ、その結果、(TiSi)N系皮膜にクラックが入り、2層間の密着性が不安定となり剥離や異常摩耗を誘発する。これを改善したのが本発明の硬質皮膜であり、A層は従来の(CrAl)N系皮膜に比べて高硬度であり、しかも耐塑性変形性に優れるため、B層の(TiSi)N系皮膜との間に歪を生じ難く、クラックが発生せず、優れた

特性を発揮することを可能にした。

3) 耐高温酸化特性も改善し、AlもしくはAlとSiの含有量並びに被覆条件の最適化により、従来の(CrAl)N系皮膜に対して、酸素の拡散を著しく抑制することが可能にした。これらの改善により、密着性、耐摩耗性に優れるとともに、耐塑性変形性にも優れた事により、上層膜である(TiSi)N系皮膜の硬度を向上させることができ、優れた耐摩耗性を得ることを可能にした。

【0014】

B層の金属元素の組成は(Ti_{1-z}Si_z)であり、zの値が0 ≤ z < 0.35を満足する。zの値が0.35以上では、残留圧縮応力が過大になり、密着性が劣化し、硬度低下も確認された。B層の非金属元素の組成範囲は0 ≤ f ≤ 1、0 ≤ h < 1、0 ≤ v < 1、0 ≤ w < 1を満足する。より好ましい組成比は、(NfBhCvOw)のf ≥ 0.7、h < 0.1、v < 0.2、w < 0.3であり、この組成比を満足する層が少なくとも1層以上から構成される場合、特に耐摩耗性に優れる。

B層は、A層の直上及び／又は硬質皮膜最表層に被覆される。好ましい層構造は、基体表面にA層を被覆し、該A層の直上にf < 0.5からなる第1のB層を被覆し、最表面にf ≥ 0.7からなる第2のB層を被覆する構造である。本発明のB層中のSiが酸素との結合を有する場合と、B層中にSiと金属との結合が存在する場合、硬質皮膜が緻密化され、硬質皮膜の高靱性化に有効であり好ましい。硬質皮膜中のSiがNと結合する場合、高硬度化に有効である。特にI(Si-N)の比率が55%以上且つ85%未満である場合、高硬度であり好ましい。I(Si-N)が85%以上になると硬質皮膜の靱性が急激に劣化し、剥離し易くなる。I(Si-N)が55%よりも小さくなる場合は、皮膜硬度が十分ではなく耐摩耗性に欠け好ましくない。好ましい強度比率は、I(Si-O)が8%以上、20%未満、I(Si-N)が58%以上、77%未満、I(Si)が15%以上、30%未満である。但し、I(Si-N) + I(Si-O) + I(Si) = 100%である。

【0015】

本発明の第1～第3の硬質皮膜と、他の硬質皮膜との組み合わせとしては、

1) Ti、Cr、Al及びSiからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素と、N、又はNとC、O及びBからなる群から選ばれた少なくとも1種の非金属元素とからなる硬質皮膜、

2) 硬質炭素皮膜、

3) 硬質窒化硼素皮膜、

が挙げられる。これらの硬質皮膜は任意に組合せて積層しても良い。他の硬質皮膜中のAl、Ti及び／又はCrは酸化物(TiO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃)を形成するため、層分離が起こりにくくなる。このため、高

温での動的な摩耗環境下でも、硬質皮膜は優れた耐摩耗性を発揮できる。

【0016】

本発明の硬質皮膜の製造方法について述べる。酸素を含有する、即ちAl-O、Cr-O、Al-O、Cr-O、Si-Oのいずれかを有する本発明硬質皮膜を形成するには、(1) 蒸発源として酸素を含有する金属ターゲット、(2) 酸素を含有する反応ガスを使用して、AIP法を実施するのが好ましい。酸素を含有する金属ターゲットを用いる場合は、金属ターゲット内の酸素含有量は2000ppm以上が好ましく、2500ppm以上がより好ましい。金属ターゲット内の酸素含有量の上限は9800ppmが好ましい。酸素含有量が9800ppmを超えると、アーク放電が不安定になり、マイクロパーティクルが増加して、硬質皮膜表面が荒くなる傾向がある。例えば金属ターゲット内の酸素含有量が1800ppm以下の場合、結晶粒と粒界で酸素の濃度差は実質的にない。結晶粒界中の酸素濃度と結晶粒内の酸素濃度との比Pは、電子線エネルギーロス分光分析により、結晶粒界の酸素ピークの強度を、結晶粒の酸素ピークの強度で除した値である。Pは1超である必要があり、4以下であるのが好ましい。AIP装置は、真空チャンバ、真空チャンバと絶縁されたアーク放電式蒸発源、及び基体ホルダーを具備する。アーク放電式蒸発源に電流を供給してターゲット上でアーク放電を行い、金属成分をイオン化させる。真空チャンバ内に設置したヒータにより、基体を例えば500度に加熱する。真空チャンバ内の成膜雰囲気は、例えばN₂、O₂、C₂H₂等の活性ガスを含有する。基体ホルダーに負のバイアス電圧を印加しながら、ターゲット金属とN又はNとO及び／又はCからなる硬質皮膜を基体上に成長させる。基体にバイアス電圧を印加すると、得られる硬質皮膜と基体との密着性を一段と高めることができる。密着性、耐高温酸化特性及び耐摩耗性に優れた緻密な硬質皮膜を得るために、成膜条件は、1. 5～15Pa、特に2～5Paのガス圧、450～700度の基体温度、及び-15V～-300Vの低バイアス電圧とするのが好ましい。

【0017】

本発明の硬質皮膜は、基体がFe、Cr、Coのうち少なくとも1種以上含有する場合、密着性に優れる。好ましくはFe、Cr、CoもしくはCr、Coの組み合わせが最適である。本発明皮膜は、基体との優れた密着性を有し、例えば工具、金型、耐摩耗部材及び耐熱部材の基体表面に適用した場合も剥離等の問題が生じず、硬質皮膜の耐高温酸化特性並びに耐摩耗性を十分発揮することができる。優れた密着性を有する本発明の硬質皮膜は、各種の工具、例えばドリル、タップ、リーマ、エンドミル、歯切り工具、ブローチ、交換型インサート、金型等のような基体に形成するのが好ましい。基体材質としては、高速度鋼、ダイス鋼、耐熱鋼、軸受け鋼、オー

ステナイト系ステンレス、超硬合金、サーメット等が挙げられる。本発明の硬質皮膜は、例えば Fe、Ni 及び／又は Co を含有する基体上にエピタキシャルに成長する。そのため、基体からの剥離等の問題が生ぜず、耐高温酸化特性及び耐摩耗性に優れた硬質皮膜被覆部材が得られる。本発明の硬質皮膜を、特に超硬合金や高速度鋼製の工具、例えば粗加工用エンドミル等に形成した場合、優れた密着性、耐剥離性、硬度及び耐摩耗性を有する硬質皮膜被覆工具を得ることができる。

硬質皮膜被覆工具の表面を研磨等の機械加工により平滑にすることにより、切削加工時に切屑の排出、切れ刃のチッピング抑制に効果があり、更に切削寿命が改善される。硬質皮膜表面をより平滑にするための機械的な手段としては、例えば SiC 粉末を付着させたブラッシュブラシで硬質皮膜表面を全体的にブラッシング処理する方法、硬質粒子と軟質粒子を混合した投射材を吹き付け処理する方法、磁性粒子を用いた磁気研磨による方法、又はダイヤモンド砥粒等を用いたブラスト処理による方法がある。これらの処理法によって切刃エッジ部へ初期摩耗を与え、なじみ効果も確認され、チッピング等の異常摩耗も抑制する効果を発揮する。

本発明の硬質皮膜を被覆する方法としては、AIP 法その他に、非平衡マグネトロンスパッタリング法（以下、UMS 法と記す。）、プラズマ化学蒸着法の何れか、もしくはこれらの組み合わせにより被覆することにより、優れた耐摩耗性を示す被覆部材が得られ、好ましい。本発明皮膜の被覆条件は以下に示す条件が好ましく被覆基体により使い分けることが可能である。

本発明硬質皮膜の金属成分の 4 原子%未満を 4a、5a、6a 族の金属成分の 1 種以上で置き換えた場合、また本発明に関わる上記組成範囲内での複層構造においても同様な効果が確認され好ましく、本発明の技術的範囲に含まれるものである。本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。各実施例及び比較例の硬質皮膜の組成は、電子線プローブマイクロアナライザーにより金属成分の測定電流を 0.5 μ A とし、非金属成分の測定電流を 0.1 μ A とし、分析した。従って、金属成分と非金属成分との比を求めている。各実施例及び比較例では硬質皮膜組成として金属成分と非金属成分を便宜上 1 つの式で表しているが、金属成分：非金属成分が 1：1 を意味するものではない。

【実施例】

【0018】

（実施例 1）

真空チャンバ内に 13.5 質量%の Co を含有する超硬合金からなる基体、3100 ppm の酸素を含有する AlCrB 合金ターゲットを載置し、N₂ 及び C₂H₂

からなる反応ガスを真空チャンバ内に導入してチャンバ内の全圧を 3.0 Pa とし、バイアス電圧を -100 V とし、基体温度を 450 度として、基体上に膜厚が約 5 μ m の (Al_{0.6}Cr_{0.4}) (N_{0.8}O_{0.08}O_{0.10}B_{0.02}) からなる本発明例 1 の硬質皮膜を形成した。硬質皮膜の組成は、電子プローブ X 線マイクロアナリシス及びオージェ電子分光法により決定した。PHI 社製 1600 S 型 X 線光電子分光分析装置を用いて、硬質皮膜の X 線光電子分光分析を行った。結果を図 1～3 に示す。図 1 は、金属-酸素の結合エネルギーが 530 eV 近傍にあることを示し、図 2 は Cr-N 及び Cr-O の結合の存在を示し、図 3 は Al-N 及び Al-O の結合の存在を示す。図 4 の X 線回折パターンは、皮膜が (200) 面に最も強く配向していることを示す。

【0019】

（実施例 2）

実施例 1 と同様に、(Al_{1-x}Cr_{1-x}) (N_{0.95}O_{0.05}) の組成を有する硬質皮膜を形成した。x = 0.2 は比較例 2 であり、x = 0.3 は比較例 3 であり、x = 0.5 は本発明例 4 であり、x = 0.6 は本発明例 5 であり、x = 0.7 は本発明例 6 であり、x = 0.8 は比較例 7 であった。同様に、(Al_{1-x}Cr_{1-x}) N 系の組成を有する硬質皮膜を形成した。x = 0.2 は比較例 8 であり、x = 0.5 は比較例 9 であり、x = 0.7 は比較例 10 であった。対稜角 115 度のダイヤモンド製三角錐圧子を有する微小押込み硬さ試験機を用い、49 mN の最大荷重及び 4.9 mN/s の荷重負荷ステップの条件で、最大荷重の保持時間を 1 秒として、各硬質皮膜の押込み硬さを測定した。結果を図 5 に示す。図 5 に示す押込み硬さは 10 点の測定値の平均値である。図 5 は、45～75 原子%の Al 含有量の範囲（本発明例 4～6）で、硬質皮膜は 40 GPa 超と高硬度を示すとが分かった。本発明の硬質皮膜の好ましい硬度は 45～52 GPa である。本発明例 4～6 の硬質皮膜は基体との密着性及び耐摩耗性に優れていた。

【0020】

（実施例 3）

実施例 1 と同様に、超硬合金、高速度鋼及びダイス鋼からなる基体に、表 1 に示す組成の硬質皮膜を形成した。表 1 は、各硬質皮膜の酸化層の厚さ、押込み硬さ、残留圧縮応力及び E を示す。酸化層の厚さは、各硬質皮膜を大気中でそれぞれ 1 時間及び 9 時間、温度 1100 °C に保持した後に測定した。押込み硬さは実施例 2 同様に測定した。残留圧縮応力は薄板の変形量より算出した。E はナノインデンテーション法により求めた。

【0021】

【表 1】

試料 番号		皮膜組成 (原子比)	酸化層の厚 さ(μm)(1)		押込 硬さ (GPa)	残留 圧縮 応力 (GPa)	E(%)	硬質皮膜の剥離		
			1hr保 持	9hr保 持				超硬 合金 (2)	ハイ ス鋼 (3)	ダイ ス鋼 (4)
本 発 明 例	5	(Al0.6Cr0.4)(NO.9500.05)	0.1	0.6	48.8	-2.2	34.5	無	無	無
	11	(Al0.6Cr0.4)(NO.9200.08)	0.1	0.4	49.4	-2.2	34.1	無	無	無
	12	(Al0.5Cr0.4)(NO.9000.05CO.05)	0.2	1.1	48.3	-2.3	34.8	無	無	無
	13	(Al0.6Cr0.4)(NO.9300.05BO.02)	0.1	0.3	49.8	-1.9	35.2	無	無	無
	14	(Al0.6Cr0.4)(NO.8700.10BO.03)	0.2	1.4	50.3	-2.3	35.7	無	無	無
比 較 例	2	(Al0.2Cr0.8)(NO.9500.05)	2.4	3.4	34.6	-2.9	27.6	無	無	無
	7	(Al0.8Cr0.2)(NO.9500.05)	0.1	0.7	39.2	-3.7	30.0	有	有	有
	15	(Al0.6Cr0.4)(NO.4500.55)	1.8	3.9	38.8	-2.7	30.9	無	有	有
	9	(Al0.5Cr0.5)N	2.9	>5.0	36.9	-2.6	31.8	有	有	有

(注) (1) 1100℃に保持。

(2) 13.5質量%のCoを含有する。

(3) 8質量%のCoを含有するハイス粉末から作製した。

(4) SKD61。

【0022】

酸化層の厚さのデータから、本発明例5、11～14の硬質皮膜はほとんど酸化されず、耐高温酸化特性に優れていることが確認された。これに対して、比較例9の硬質皮膜は酸化が著しく、酸素の拡散は基体まで達していた。本発明例5、11～14の硬質皮膜は比較例2、7、9、15の硬質皮膜より押込み硬さが高く、残留応力が低かった。図6に示す荷重変位曲線から、本発明例5の硬質皮膜は、最大荷重時における最大変位量が大きく、塑性変形量が小さく、同一応力が硬質皮膜に作用したときに弾性回復する割合が大きいたことが分かる。この荷重変位曲線よりEを求めた。表1から、本発明例5、11～14の硬質皮膜は弾性回復特性に優れていることが分かる。優れた弾性回復特性を有する本発明例5、11～14の硬質皮膜は、剥離及びクラックが低減し、基体との密着性に優れていた。ロックウェル硬度計により、150Nの荷重で各硬質皮膜に対して圧痕を形成し、光学顕微鏡により皮膜の剥離の有無を観察した。結果を表1に併記する。本発明例5、11～14の硬質皮膜は剥離せず、優れた密着性を示した。これは本発明例5、11～14の硬質皮膜が適正なEを有するためである。これに対して、Eの低い比較例2、7、9、15の硬質皮膜は基体の変形に追従できず、圧痕周辺部に剥離が発生した。

【0023】

(実施例4)

目標組成となるよう粉末冶金法により作製した酸素含有量が3300ppmのAlCrSi合金ターゲットを用い、Co含有量が13.5質量%の微粒超硬合金からなる鏡面加工した基体に、AIP法により、窒素ガス、

酸素ガス及び必要に応じてアセチレンガスからなる活性ガスを真空チャンバ内に導入しながら全体のガス圧を3.0Paとし、-100Vのバイアス電圧及び450度の成膜温度で、約5μmの厚さの(Al_{0.6}Cr_{0.36}Si_{0.04})(No.8Co.100.1)からなる本発明例16の硬質皮膜を形成した。酸素含有量が1800ppmである以外本発明例16と同じターゲットを使用し、本発明例16と同じ成膜条件で、比較例17の硬質皮膜を形成した。各硬質皮膜の表面に付着した汚染物質等を除去するために5分間Arイオンガンをういて表面をエッチングした後にX線光電子分光分析を行って、ワイドスペクトルを求め、次いで30秒間エッチングした後にX線光電子分光分析を行って、ナロースペクトルを求めた。各X線光電子分光分析は、PHI社製1600S型X線光電子分光分析装置を用い、X線源としてMgKαを用い、400Wで直径0.4mmの円形の領域に対して行った。ArイオンガンによるエッチングレートはSiO₂換算で1.9nm/分であった。得られた硬質皮膜の組成は、電子プローブX線マイクロアナリシス及びオージェ電子分光法により決定した。本発明例16の硬質皮膜のワイドスペクトルを図7に示す。図7は、本発明例16の硬質皮膜でのSiとOの存在を示し、Si-Oの結合エネルギーの存在を示す。また図8に示すX線回折パターンから、本発明例16の硬質皮膜は(200)面に最も強く配向した結晶構造を有することが分かる。これに対して、比較例17の硬質皮膜には530eV近傍に酸素との結合を示すピークがなかった。

【0024】

(実施例5)

目標の皮膜組成を形成するための金属組成を有する酸素含有量が 3300ppm のターゲットと、13.5 質量% C o を含有する微粒超硬合金からなる鏡面加工した基体を用い、AIP 法により表 2 に示す成膜条件で、表 2 に示す組成を有する硬質皮膜を形成した。X 線光電子 *

* 分光分析により、各硬質皮膜の Si-N、Si-O 及び Si の各強度を求めた。結果を表 2 に示す。

【0025】

【表 2】

試料 番号	皮膜組成 (原子比)	成膜条件			強度(%)		
		バイアス 電圧(V)	ガス圧 (Pa)	基体温 度(度)	I(Si- N)	I(Si- O)	I(Si)
本 発 明 例	18 (Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})(N _{0.85} O _{0.09} C _{0.06})	-100	2.0	500	52.3	12.7	35.0
	19 (Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})(N _{0.85} O _{0.09} C _{0.06})	-100	5.0	500	58.3	9.1	32.6
	20 (Al _{0.6} Cr _{0.36} Si _{0.04})(N _{0.85} O _{0.09} C _{0.06})	-200	5.0	500	61.2	13.5	25.3
	21 (Al _{0.6} Cr _{0.36} Si _{0.04})(N _{0.85} O _{0.09} C _{0.06})	-300	5.0	500	68.5	10.6	20.9
	22 (Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})(N _{0.85} O _{0.09} C _{0.06})	-200	5.0	350	63.5	11.1	25.4
	23 (Al _{0.5} Cr _{0.35} Si _{0.15})(N _{0.85} O _{0.11} C _{0.04})	-100	5.0	500	70.9	10.3	18.8
比 較 例	24 (Al _{0.6} Cr _{0.36} Si _{0.04})(N _{0.85} O _{0.09} C _{0.06})	-200	5.0	800	44.2	17.6	38.2
	25 (Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})(N _{0.85} O _{0.09} C _{0.06})	-100	0.5	500	48.3	15.2	36.5

【0026】

各相対強度は、表 2 に示す各硬質皮膜の Si 2P スペクトルのピーク分離を行うことにより算出した。ピーク分離は、Si-N のピーク位置を 101.2 ± 0.2 eV、Si-O のピーク位置を 103.3 ± 0.2 eV、Si (metal) のピーク位置を 99.3 ± 0.2 eV として、ピークフィッティング法を用いて行った。図 9 は本発明例 19 の Si 2P のナロースペクトルを示し、図 10 は本発明例 23 の Si 2P のナロースペクトルを示す。表 2 から、I (Si-N) / [I (Si-N) + I (Si-O) + I (Si)] が 52% 以上となる好ましい成膜条件は、ガス圧が約 2.0 ~ 5.0 Pa、バイアス電圧が -100 ~ -300 V、成膜温度が

350 ~ 500 度であることが分かる。I (Si-N) は成膜条件のみならず皮膜組成によっても変動する。

【0027】

(実施例 6)

13.5 質量% の C o を含有する超硬合金からなる鏡面加工した SNMN 432 の基体に、実施例 4 と同じ成膜条件で、表 3 に示す組成を有する硬質皮膜を形成した。各硬質皮膜を大気中でそれぞれ 1 時間及び 9 時間 1100 度に保持し、酸化層の厚さを測定した。結果を比較例 9 とともに表 3 に示す。

【0028】

【表 3】

試料 番号		皮膜組成(原子比)	酸化層 (1)の厚 さ(μm)		押込 硬さ (GPa a)	残留圧 縮応力 (GPa)	剥離の有無			B(%)	押込硬さ (GPa)(5)	
			1hr	9hr			超硬	ハイ	ダイ		1100 °C	1200 °C
							合金 (2)	ス鋼 (3)	ス鋼 (4)			
本 発 明 例	26	(Al0.6Cr0.35Si0.05) (NO.9500.05)	0.1	0.6	50.7	-2.3	無	無	無	34.2	50.2	47.2
	27	(Al0.5Cr0.35Si0.15) (NO.9200.08)	0.1	0.4	52.2	-2.4	無	無	無	35.1	51.3	51.6
	28	(Al0.55Cr0.44Si0.01) (NO.9500.05)	0.1	0.8	49.2	-2.4	無	無	無	34.6	48.3	47.0
	29	(Al0.6Cr0.35Si0.05) (NO.9300.05B0.02)	0.1	0.3	50.0	-2.6	無	無	無	35.1	49.3	48.2
	30	(Al0.6Cr0.35Si0.05) (NO.8000.05C0.15)	0.1	1.4	51.6	-2.4	無	無	無	35.3	50.7	50.1
比 較 例	31	(Al0.20Cr0.75Si0.05) (NO.9500.05)	0.5	3.9	37.2	-2.9	無	無	有	28.6	36.1	34.5
	32	(Al0.20Cr0.50Si0.30) (NO.9500.05)	0.1	1.2	43.2	-3.8	有	有	有	30.1	35.2	35.1
	33	(Al0.85Cr0.10Si0.05) (NO.9500.05)	0.2	0.7	37.1	-2.6	有	有	有	30.4	36.2	35.1
	9	(Al0.5Cr0.5)N	2.9	>5.0	36.9	-2.6	有	有	有	31.8	35.5	34.5

(注) (1) 1100°Cで保持後。

(2) 13.5質量%のCoを含有する。

(3) 8質量%のCoを含有するハイス粉末から作製した。

(4) SKD61。

(5) 表記温度で真空中4時間熱処理後。

【0029】

表3から、本発明例26～30の硬質皮膜は大幅な酸化がなく、耐高温酸化特性に優れていることが分かる。これに対して、Al含有量が20原子%の比較例31の硬質皮膜は、本発明例26～30の硬質皮膜より酸化が著しく、耐高温酸化特性に劣っていた。上記と同じ各硬質皮膜の断面を斜め5度に0.1μmのダイヤモンド砥粒により鏡面研磨した。膜表面から3.5μmの深さの位置で硬質皮膜の押込硬さを以下の条件により測定した。即ち、対稜角が115度のダイヤモンド製のBerko vich型三角錐圧子を有する微小押込み硬さ試験機を用い、49mNの最大荷重及び4.9mN/secの荷重負荷ステップで、最大荷重の保持時間を1秒とした。硬質皮膜の厚さTと荷重に対する最大押し込み深さLとの比(T/L)は10以上であるので、基体の影響は受けず、硬質皮膜自体の硬度が測定できる。10点の測定値の平均値を表3に併記する。また薄板の変形量より算出した硬質皮膜の残留圧縮応力も表3に示す。表3から、本発明例26～30の硬質皮膜は比較例9の(A10.5Cr0.5)Nの皮膜より残留応力が低く、硬

度が高いことが分かる。これに対して、Al含有量が20原子%の比較例31の硬質皮膜は、本発明例26～30の硬質皮膜より硬度が低く、耐高温酸化特性も劣っていた。またSi含有量が30原子%の比較例32の硬質皮膜は、耐高温酸化特性が改善されているものの、本発明例26～30より硬度が低く、耐摩耗性に劣っていた。Al含有量が85原子%の比較例33の硬質皮膜は、硬度が低く、耐摩耗性が十分ではなかった。それぞれ13.5質量%のCoを含有する超硬合金、8質量%のCoを含有するハイス鋼、及びSKDダイス鋼からなる研削加工したSNMN432の基体に、実施例4と同じ成膜条件で、表3に示す組成を有する硬質皮膜を形成した。各硬質皮膜に対してロックウェル硬度計の圧子を荷重1470Nで押圧し、圧痕部の周辺における剥離の有無を光学顕微鏡により観察した。表3に剥離の有無を示す。表3から、本発明例26～30の硬質皮膜は何れの基体でも剥離が生ぜず、優れた密着性を有することが分かる。一方、比較例9の硬質皮膜は基体の変形に追従できず、圧痕周辺部に剥離が発生した。

被覆切削工具等では、切削加工時に切刃及びその近傍

が切削応力方向にマイクロに塑性変形する。切削が塑性変形すると硬質皮膜に剥離やクラックが起こり、異常摩耗や切削の欠損が生じることがある。即ち、塑性変形を伴う動的環境下では、硬質皮膜の耐塑性変形性は重要である。このため、実施例４と同じ成膜条件で作製した本発明例２６～３０及び比較例３１～３３の硬質皮膜に対して、上記と同じナノインデンテーション法により、荷重変位曲線を求めた。荷重変位曲線から各硬質皮膜のＥを求めた。結果を比較例９とともに表３に併記する。表３から、本発明例２６～３０の硬質皮膜は比較例９及び３１～３３の硬質皮膜より弾性回復特性が優れていることが分かる。弾性回復率が高いと、摩耗が起こる動的環境下で硬質皮膜の剥離やクラックの発生が低減し、基体に対する密着性が良い。本発明例２６～３０から、Ｅはより好ましくは３０～４０％、特に３２～４０％であることが分かる。本発明例２６及び比較例９の荷重変位曲線を図１１示す。図１１から、本発明例２６の硬質皮膜では、最大荷重時における最大変位量が大きく、永久歪である塑性変形量が小さく、同一応力が作用した場合の弾性回復率が大きいことが分かる。高温安定性を調べるために、実施例４と同じ方法で上記超硬合金の基体に表３に示す組成を有する硬質皮膜を形成し、真空中でそれぞれ室温、１１００度及び１２００度で４時間保持した後、上記と同様にして微小押込み硬さを測定した。結果を表３に示す。本発明例２６～３０の硬質皮膜では高温環境下でも著しい硬度低下がなかった。これに対して、１１００度で４時間保持した後の比較例９の硬質皮膜の押込み硬さは３５．５ＧＰａであり、ＴｉＮ皮膜とほぼ同じレベルまで硬度低下が認められた。また比較例９では、１２００度で４時間保持した後、基体からＣやＣｏが硬質皮膜内に拡散していた。

【0030】

(实施例 7)

実施例 4 と同じ成膜条件で、それぞれ $(Al_xCr_{0.95-x}Si_{0.05})$ (NO) 及び $(Al_xCr_{1-x})N$ の組成を有する硬質皮膜を形成した。 $(Al_xCr_{0.95-x}Si_{0.05})$ (NO) の硬質皮膜では、 $x=0.2$ は比較例 37 であり、 $x=0.3$ は比較例 38 であり、 $x=0.5$ は本発明例 34 であり、 $x=0.6$ は本発明例 35 であり、 $x=0.7$ は本発明例 36 であり、 $x=0.8$ は比較例 39 であった。また

(Al_{1-x}Cr_{1-x})Nの硬質皮膜では、 $x=0$ 、2は比較例8であり、 $x=0.5$ は比較例9であり、 $x=0.7$ は比較例10であった。各硬質皮膜に対して、実施例6と同じ方法で、押込硬さを測定した。結果を図12に示す。Al含有量が45～75原子%の範囲内の実施例34～36の硬質皮膜は、Si及び酸素を含有することにより、40GPa超と高い硬度を有した。より好ましい硬度は45～55GPaである。このように高い硬度により、基体に対する密着性及び耐摩耗性に優れた硬質皮膜が得られる。

【 0 0 3 1 】

(实施例 8)

脱脂洗浄した基体をAIP装置の真空チャンバ内に設置し、基体を500℃に30分間保持した後、Arイオンを基体に照射して基体をクリーニングした。次いでいずれも酸素含有量が3200ppmの(Al_{0.7}Cr_{0.3})合金ターゲット及び(Al_{0.68}Cr_{0.27}Si_{0.05})合金ターゲットを真空チャンバ内に設置し、反応ガスとしてN₂ガス及び目的に応じてCH₄ガス、C₂H₂ガス、Arガス、O₂ガス、COガス及びB₃N₃H₆ガスから選択した反応ガスを真空チャンバ内に導入し、全圧力を7.5Paとした。パルスバイアス電圧(バイアス電圧: -120V、正バイアス電圧: +10V、周波数: 20kHz、パルス幅: 負パルス: 正パルス=80%: 20%)より各ターゲットに対してアーク放電を行い、成膜温度を450℃として、Co含有量が7質量%の超微粒子超硬合金からなる鏡面加工したSNMN432の基体に、厚さが約3.5μmの硬質皮膜を形成した。(Al_{0.7}Cr_{0.3})合金ターゲットを用いて本発明例40、41、44~51、比較例52~54を形成し、(Al_{0.68}Cr_{0.27}Si_{0.05})合金ターゲットを用いて本発明例42、43を形成した。比較例の成膜条件は、一定の負バイアス電圧を印加した以外は特にことわりのない限り、本発明例と同じであった。得られた各硬質皮膜に対して、直径50μmの領域を対象とし、電子線プローブマイクロアナライザーにより組成分析をした。分析結果を表4に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 4】

試料 番号	皮膜組成 (原子比)	最大 強度 の面 指数	最大強 度の半 価幅 (度)	酸素濃 度	酸素結合 状態(1)	酸素濃 度のピ ーク (2)	I(200) / I(111)	E (%)	硬さ (GPa)	酸化層 の厚さ (μm)	剥離 の有 無	切削 長 (μm)
本 発 明 例	40 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9500.03C0.01)	(111)	0.7	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.8	31	48	0.6	無	63
	41 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9500.03C0.01)	(111)	0.9	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.8	32	49	0.6	無	62
	42 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04}) (NO.9500.05)	(200)	0.8	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr- O, Si-O	有	1.8	33	52	0.3	無	74
	43 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04}) (NO.9500.05)	(200)	1.2	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr- O, Si-O	有	2.2	34	53	0.3	無	78
	44 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9700.03)	(111)	1.1	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.8	31	49	0.5	無	61
	45 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9900.01)	(111)	1.2	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.9	32	47	0.6	無	61
	46 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9200.03B0.05)	(200)	0.9	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	1.4	33	51	0.2	無	72
	47 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9900.01)	(111)	0.7	粒界> 結晶粒	-	無	0.7	30	44	0.7	無	36
	48 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9900.01)	(111)	0.8	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	15.0	30	43	0.9	無	43
	49 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9900.01)	(111)	0.8	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.9	27	42	0.9	無	45
	50 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (3) (NO.9900.01)	(111)	0.7	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.8	31	48	0.2	無	79
比 較 例	51 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (4) (NO.9900.01)	(111)	1.3	粒界> 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.4	28	42	0.7	無	45
	52 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (5) (NO.9700.02C0.01)	(111)	0.9	粒界= 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.6	29	36	1.5	有	23
	53 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9800.01C0.01)	(111)	0.3	粒界. 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.4	28	35	1.2	有	25
	54 (Al _{0.65} Cr _{0.35}) (NO.9800.01C0.01)	(111)	2.1	粒界. 結晶粒	Al-O, Cr-O	有	0.9	28	35	1.2	有	14
	55 (Al _{0.50} Ti _{0.50})N	(200)	0.4	粒界= 結晶粒	-	無	12.0	27	38	5以上	有	20
	56 (Al _{0.50} Cr _{0.50})N	(111)	0.7	粒界= 結晶粒	-	無	0.9	27	36	5以上	有	21

(注) (1) 525~535 eVの範囲における酸素結合状態。

(2) 表面から500 nmの深さの領域における酸素濃度のピーク。

(3) 最表面で酸素濃度が最大。

(4) hcp相検出。

(5) 0.3 Paの反応ガス圧。

【0033】

硬質皮膜内の酸素の存在を確認するために、日本電子(株)製のJEM-2010F型の電界放射型透過電子顕微鏡(TEM)により、200 kVの加速電圧で硬質皮膜の断面組織を観察した。図13は本発明例40の硬質皮膜の断面組織を示すTEM写真である。図13の写

真には、結晶粒1、2及び粒界が明瞭に認められる。Gatan製のMODEL 766の電子線エネルギーロス分光装置により、結晶粒内の酸素含有量と結晶粒界の酸素含有量を分析した。電子線エネルギーロス分光法では、分析領域を直径1 nmとした。図14は、図13中の結晶粒2における直径1 nmの領域を電子線エネルギー

ロス分光法により分析した結果を示す。図15は、図13中の粒界(矢印で示す)における直径1nmの領域を電子線エネルギーロス分光法により分析した結果を示す。図15から、結晶粒界に酸素があることが確認された。図14及び15から、硬質皮膜内の酸素は結晶粒内より結晶粒界に多く存在することが分かる。酸素を結晶粒内より結晶粒界に多くするように制御するには、成膜条件を適正化する必要がある。また酸素を含有する金属ターゲットを用いることが有効である。本発明例40の硬質皮膜中の酸素の結合状態を検出するために、X線源としてMg K α を用いたPHI社製の1600S型X線光電子分光分析装置を用いて、皮膜中の直径0.4mmの円形状領域に対して、400WでX線光電子分光分析を行った。分析試験片は十分に脱脂洗浄した。Arイオンガンを試験片表面に対して50度傾斜した位置に配置し、X線発生装置を試験片表面に対して90度の位置からX線が入射するように配置し、光電子検出器を試験片表面に対して35度傾斜した位置に配置した。各試験片の10mm²の領域をArイオンにより120分間エッチングし、24分毎にスペクトルを測定した。Arイオンによるエッチングレートは、SiO₂換算で1.5nm/minであった。図16は、120分間Arイオンエッチングした後のスペクトルを示す。図16から、本発明例40の硬質皮膜内には酸素が存在することが分かる。図17は、X線光電子分光分析により膜厚方向に元素分析した結果を示す。図17から、本発明例40の硬質皮膜には、非金属元素全体を100原子%として、約6原子%の酸素が存在することが確認された。図18は、01Sに相当するスペクトルを示す。図18において、試験片の最表面を後端に示し、試験片の最深部を前端に示す。図18から、本発明例40の硬質皮膜には、525~535eVの範囲に金属(Al及びCr)と酸素の結合エネルギーが存在することが分かる。試験片の表面では炭素と酸素の結合が主であり、皮膜内部にいく程金属と酸素の結合が多くなる。表4は、各硬質皮膜の525~535eVの範囲における金属と酸素の結合エネルギー及び結合状態を示す。更に各硬質皮膜の下記特性を評価した。硬質皮膜の結晶性を評価するために、試験片表面に対するX線の入射角を5度に設定し、X線回折測定を行った。得られたX線回折プロファイルから、最大強度の面指数は岩塩型結晶構造の(111)面又は(200)面であることが分かった。(111)面のX線回折強度をI(111)とし、(200)面のX線回折強度をI(200)として、各皮膜の最大強度の面指数の2 θ の半価幅及びI(200)/I(111)を表4に併記する。押込硬さ及びEの評価は、鏡面加工した各硬質皮膜を5度傾斜させ、表面から2~3 μ mの深さの位置で、実施例6と同様にナノインデンテーション法により各硬質皮膜の押込硬さを10点測定した。また押込硬さの測定で得られた荷重変位曲線より、Eを算出し

た。表4に各皮膜の硬度の平均値及びEを併記する。各硬質皮膜の耐高温酸化特性の評価するために、各硬質皮膜を有する試験片を大気中1100℃に9時間保持し、生成した酸化層の厚さを測定し、結果を表4に併記する。各硬質皮膜の密着性を評価するために、各硬質皮膜を有する試験片に対してロックウェル硬度計により1470Nで硬度測定を行い、圧痕周辺部の剥離の有無を観察し、結果を表4に併記する。高速度鋼製の4枚刃のラフィングエンドミル(外径12mm)に各硬質皮膜を形成し、平均逃げ面の摩耗幅が0.25mmに達するまでの切削長又は工具が折損したときの切削長を求めて、耐摩耗性を評価し、結果を表4に示す。切削条件は下記の通りであった。

(切削条件)

切削方法：側面粗加工

被削材：SCM440(HRC31)

切り込み：径方向6mm、軸方向12mm

切削速度：70m/min

送り：0.07mm/刃

切削油：なし(エアブローによる乾式)

表4から、本発明例40~51はいずれも結晶粒内の酸素濃度より結晶粒界の酸素濃度が高いことが確認された。本発明例40~51は比較例52~56より高硬度でかつ密着性が良好であった。本発明例40~51ではX線回折における最大強度の面指数の2 θ の半価幅が0.5~2度の範囲内であるのに対し、比較例53では0.3度であり、比較例54では2.1度であった。このため比較例53及び54の硬質皮膜は低い硬度を有し、密着性も劣っていた。耐高温酸化特性に関しても、本発明例40~51では酸化の進行が遅かった。表4から明らかなように、本発明例40~51の硬質皮膜は比較例52~56の硬質皮膜より切削寿命が長く、耐摩耗性に優れていた。特に本発明例42、43の(AlCrSi)(NO)系硬質皮膜は切削寿命が長く、耐摩耗性に優れていた。本発明例46の(AlCr)(NOB)系硬質皮膜は、Bの含有により耐摩耗性に優れていた。525~535eVの範囲に酸素結合が明瞭に認められなかった本発明例47より、酸素結合が認められる他の本発明例の方が高い硬度を有し、切削長が長く、耐摩耗性に優れていた。I(200)/I(111)の比が1.5である本発明例48より、0.3 \leq I(200)/I(111) \leq 1.2の条件を満たす他の本発明例の方が高硬度を示し、切削寿命が長く、耐摩耗性に優れていた。ナノインデンテーション法により求めたEが27である本発明例49より、28 \leq E \leq 42の条件を満たす他の本発明例の方が高硬度で、密着性も高く、切削長が長く耐摩耗性に優れていた。表面から500nm以内の深さに酸素濃度のピークがある本発明例50は、耐高温酸化特性に優れており、切削寿命が最も長かった。X線回折において岩塩型の結晶構造の他に六方晶(AlNと

考えられる)を有する本発明例51の硬質皮膜より、岩塩構造のみ有する他の本発明例の硬質皮膜の方が高硬度で、切削寿命が長く、耐摩耗性に優れていた。0.3Paの反応ガス圧で硬質皮膜を形成した比較例52では、結晶粒内の酸素濃度と、結晶粒界の酸素濃度との差が認められず、硬度及び密着性が不十分であった。そのため、耐摩耗性は改善されず、短寿命であった。2θの半価幅がそれぞれ0.3度、2.1度の比較例53及び54では、硬度及び密着性の改善が不十分なため、耐摩耗*

*性改善されず、短寿命であった。

【0034】

(実施例9)

実施例8と同じ工具に表5に示す硬質皮膜を被覆した後、表5に示す別の皮膜を約1μmの厚さに形成し、実施例8と同じ条件で切削試験を行った。各工具の皮膜の構成及び最大寿命を表5に示す。

【0035】

【表5】

試料番号	皮膜組成(原子比)	直上の層	表面平滑化の有無	切削長(m)
本発明例	57 (Al _{0.65} Cr _{0.35})(N _{0.9700} .03)	(Al _{0.75} Si _{0.25})(N _{0.9700} .03)	無	72
	58 (Al _{0.65} Cr _{0.35})(N _{0.9700} .03)	(Cr _{0.97} Si _{0.03})(N _{0.9700} .03)	無	75
	59 (Al _{0.65} Cr _{0.35})(N _{0.9700} .03)	(Ti _{0.78} Si _{0.22})N	無	89
	60 (Al _{0.65} Cr _{0.35})(N _{0.9700} .03)	硬質炭素	無	82
	61 (Al _{0.65} Cr _{0.35})(N _{0.9700} .03)	窒化硼素	無	91
	62 (Al _{0.65} Cr _{0.35})(N _{0.9700} .03)	Ti(N _{0.9700} .03)	無	93
	63 (Al _{0.65} Cr _{0.35})(N _{0.9200} .030.05)	Ti(N _{0.8800} .12)	無	95
	64 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	(Al _{0.75} Si _{0.25})(N _{0.9700} .03)	無	82
	65 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	(Cr _{0.97} Si _{0.03})(N _{0.9700} .03)	無	86
	66 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	(Ti _{0.78} Si _{0.22})N	無	98
	67 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	硬質炭素	無	102
	68 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	窒化硼素	無	111
	69 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	Ti(N _{0.9700} .03)	無	104
	70 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	Ti(N _{0.8800} .12)	無	107
	71 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	(Cr _{0.97} Si _{0.03})(N _{0.9700} .03)	有	92
	72 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	(Ti _{0.78} Si _{0.22})N	有	118
	73 (Al _{0.65} Cr _{0.31} Si _{0.04})(N _{0.9500} .05)	Ti(N _{0.8800} .12)	有	121
比較例	74 (Al _{0.65} Cr _{0.35})(N _{0.9700} .03)	(Ti _{0.78} Zr _{0.22})N	無	75
	75 (Al _{0.65} Cr _{0.35})(N _{0.9700} .03)	(V _{0.75} Zr _{0.25})N	無	67

【0036】

本発明例44の硬質皮膜の直上に表5に示す別の皮膜を形成した本発明例57～62は、本発明例44の硬質皮膜より切削長が長く、耐摩耗性に優れていた。本発明例46の硬質皮膜の直上に表5に示す別の皮膜を形成した本発明例63は、本発明例46より切削寿命が長く、耐摩耗性に優れていた。本発明例42の硬質皮膜の直上に表5に示す別の皮膜を形成した本発明例64～70は、本発明例42より切削長が長く、耐摩耗性に優れていた。それぞれ本発明例65、66及び70の皮膜表面を機械加工により平滑化した本発明例71～73の工具は、最大で1.2倍の寿命を有していた。比較例74及び75で形成した(TiZr)N皮膜及び(VZr)N皮膜は、本発明の硬質皮膜との密着性が悪く、耐摩耗性を更に改善するには至らなかった。これより、本発明の硬質皮膜の直上に、Ti、Cr、Al及びSiからなる群から選ばれた少なくとも1種金属と、NとC、O及び

／又はBとの非金属元素とからなる硬質皮膜、硬質炭素膜又は窒化硼素膜を少なくとも1層被覆するのが、工具の長寿命化に好ましいことが分かる。本発明を以上の実施例により詳細に説明したが、本発明はそれらに限定されず、本発明の思想の範囲内で種々の変更を施すことができる。例えば、硬質皮膜の金属成分の1部(4原子%未満)を4a、5a及び6a族の1種以上の金属で置換しても良い。

【0037】

(実施例10)

基体は鏡面加工したCo含有量8.0質量%の粉末高速度鋼を用い、AIP法により成膜した。使用するターゲット材料は、粉末法により作成した。硬質皮膜への金属元素添加方法としては、酸素を含有した(AlCr)合金ターゲットもしくは(AlCrSi)合金ターゲットと(TiSi)合金ターゲットを用いた。硬質皮膜への気体元素添加方法としては、必要に応じて窒素ガス、

酸素ガス、アセチレンガス、酸素含有ガスを真空装置内に導入しながら被覆した。基体を500℃に加熱し、イオン化した金属もしくは不活性ガスにより基体をポンパード処理し、(AlCrSi)N系皮膜を被覆した。被覆条件は、全体の反応ガス圧を15Pa、負のバイアス電圧を240V、正バイアス電圧を0Vとし、その周波数を20kHz、負バイアス電圧を80%、正バイアス電圧を20%の比率で基体にバイアス電圧を印加した。基体温度を450℃とし、基体に約5.0μmの膜厚で成膜した。更にその直上に(TiSi)N系皮膜を全体のガス圧を5.0Pa、負バイアス電圧を90V、正バイアス電圧を0Vとし、その周波数を20kHz、負バイアス電圧を80%、正バイアス電圧を20%の比率で基体にバイアス電圧を印加し、約0.5μm被覆し、全膜厚を約5.5μmとした。上記の被覆条件で、本発明例76の硬質皮膜を被覆した。A層の皮膜組成は(Al0.60Cr0.36Si0.04)(No.8C0.1O0.1)、B層の組成は(Ti0.77Si0.23)(No.9O0.1)とした。従来例77として、同様に(AlCr)合金ターゲット、(TiSi)合金ターゲットを配置したAIP装置で、(AlCr)N系皮膜の直上に(TiSi)N系皮膜を被覆した。被覆条件は、負バイアス電圧を50V、反応ガス圧力を3Pa、基体温度を450℃で(AlCr)Nを約5.0μm被覆し、その直上に(TiSi)N系硬質皮膜を、負バイアス電圧を130V、反応ガス圧力を3Pa、基体温度を450℃で約0.5μm被覆した。従来例77の皮膜組成は下層膜を(Al0.50Cr0.50)N、上層膜を(Ti0.75Si0.25)(No.97B0.03)とした。上記2試料を電子プローブX線マイクロアナリシス及びオージェ電子分光法により決定した。本発明例76のA層と従来例77の下層膜の押込み硬度測定を実施し、その結果を図19に示す。図19より、本発明例76のA層は、従来例77の下層膜に比べ塑性変形量が少なく耐塑性変形性に優れていることが明らかである。また皮膜硬度に関しても、本発明例76のA層が62GPaで、従来例77の下層膜は47GPaであり、本発明例76の方が高硬度を示した。硬度測定は、ナノインデンテーション法により、荷重49mNで0.49mN/secの負荷速度で荷重負

荷ならびに荷重除去を行い、最大荷重時の保持時間を1secとした。試料は、斜め方向に5度傾斜させて鏡面研磨したものをを用い、基体から膜厚方向に4.0μmの位置を10点測定し、その平均値とした。更に、上記と同一バッチで処理した試料を用い、耐高温酸化特性の評価を行なった。評価は環状炉を用い、大気中で1100℃、3時間保持した時の、膜表面から膜厚方向への酸化深さを走査型電子顕微鏡で観察し、測定した。その結果、本発明例76の酸化層の厚さが0.7μmであったのに対して、従来例77は3.2μmであり、本発明例76の方が耐高温酸化特性に関しても大幅に優れていた。

【0038】

(実施例11)

本発明例76のB層に含まれる元素の結合状態を調べるために、X線光電子分光分析を行なった。分析装置は、PHI社製1600S型X線光電子分光分析装置を用い、X線源はMgKαを用い400Wとし、分析領域は直径0.4mmの円内部を分析した。分析前に、硬質皮膜表面に付着した汚染物質等を除去するために5分間Arイオンガンをを用いて表面をエッチングした後、測定を実施した。ArイオンガンによるエッチングレートはSiO2換算で1.9nm/分であった。本発明例76のX線光電子分光分析結果による525eV乃至535eV近傍のスペクトルを図20に示す。図20より本発明例76は525eV乃至535eVの範囲にピーク強度を示すことが認められる。

【0039】

(実施例12)

本発明例78～83のB層に含まれるSi元素の結合状態を調べるため、鏡面加工したCo含有量8.0質量%の粉末高速度鋼の基体を用い、AIP法により、表6に示す本発明例78～83及び比較例84、85を成膜した。X線光電子分光分析を実施例11と同一条件で行なった。X線光電子分光分析によりSi窒化物、Si酸化物、Si金属の各強度比率を算出した結果を表6に併記する。

【0040】

【表6】

試料 番号		A層又は下層膜の組成 (原子比)	B層又は上層膜及び被覆条件				X線光電子分光分析 による強度比率		
			組成(原子比)	バイアス 電圧 (-V)	反応 圧力 (Pa)	基体 温度 (度)	I(Si- N)(%)	I(Si- O)(%)	I(Si) (%)
本 発 明 例	78	(Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})N	(Ti _{0.78} Si _{0.22})(N _{0.9100.09})	100	2.0	500	57	11	32
	79	(Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})N	(Ti _{0.78} Si _{0.22})(N _{0.9000.10})	100	5.0	500	65	10	25
	80	(Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})N	(Ti _{0.78} Si _{0.22})(N _{0.9000.10})	200	5.0	500	62	13	25
	81	(Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})N	(Ti _{0.80} Si _{0.20})(N _{0.8900.11})	300	5.0	500	70	10	20
	82	(Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})N	(Ti _{0.78} Si _{0.22})(N _{0.9100.09})	200	5.0	350	64	11	25
	83	(Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})N	(Ti _{0.85} Si _{0.15}) (N _{0.8300.07} BO _{0.10})	100	5.0	500	72	10	18
比 較 例	84	(Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})N	(Ti _{0.80} Si _{0.20})(N _{0.8900.11})	200	5.0	200	45	17	38
	85	(Al _{0.6} Cr _{0.35} Si _{0.05})N	(Ti _{0.78} Si _{0.22})(N _{0.9100.09})	100	0.5	500	49	15	36

【0041】

強度比率は、表6に示す各硬質皮膜のSi 2Pスペクトルのピーク分離を行うことにより算出した。ピーク分離には、Si窒化物成分のピーク位置を101.2±0.2eV、Si酸化物成分のピーク位置を103.3±0.2eV、Si金属成分のピーク位置を99.3±0.2eVとして、ピークフィッティング法を用いた。例として本発明例78のX線光電子分光分析結果を図21に示す。表6より、I(Si-N)の強度比率が55%以上となる好ましい被覆条件は、ガス圧が約2.0～5.0Pa、負バイアス電圧は100～300V、基体温度が350～500℃である。表6に示す本発明例78～83の全ての試料に関し、正バイアス電圧を0V、その周波数を20kHz、負バイアス電圧を80%、正バイアス電圧を20%の比率で基体にバイアス電圧を印加した。実施例10に示す硬度測定法に基づき、表6の本発明例79のB層と比較例85の上層膜の硬度を測定した。硬度の測定位置は最表面に近い位置で行なった。その結果、本発明例79が76GPaであったのに対し、比較例85は58GPaであった。従って、硬質皮膜中のSiと窒素の強度比率であるI(Si-N)の比*

*率を55%以上、85%未満とすることにより、(TiSi)N系皮膜を更に高硬度化することが可能となる。但し、I(Si-N)+I(Si-O)+I(Si)=100%とする。また、I(Si-N)の強度比率は、被覆条件のみから決定されるものではなく、皮膜組成によっても変動するものである。

【0042】

(実施例13)

本発明の硬質皮膜の密着性を評価するために、実施例10と同様な被覆条件で硬質皮膜を被覆した試料を用いて、硬質皮膜表面からロックウェル硬度計により荷重1470Nで硬度測定を行い、その圧痕周辺部の剥離状態を光学顕微鏡により観察した。表7に剥離状況を示す。表7に示す通り、従来例91～93は基体の塑性変形に追従することができず、圧痕周辺部に膜剥離が発生した。特に、基体の硬度低下により塑性変形量が大きくなるため、その傾向は著しい。一方、本発明例86、87は、何れの基体においても剥離が発生せず優れた密着性を示した。

【0043】

【表7】

試料 番号		A層又は下層膜の組成 (原子比)	B層又は上層膜の組成 (原子比)	剝離状況		
				超硬 合金	粉末ハ イス	溶製ハ イス
本発 明例	86	(Al _{0.60} Cr _{0.35} Si _{0.05})N	(Ti _{0.80} Si _{0.20})(N _{0.9500.05})	無	無	無
	87	(Al _{0.50} Cr _{0.35} Si _{0.15})N	(Ti _{0.80} Si _{0.20})(N _{0.9000.05} CO _{0.05})	無	無	無
比較 例	88	(Al _{0.20} Cr _{0.75} Si _{0.05})N	(Ti _{0.80} Si _{0.20})(N _{0.9500.05})	無	有	有
	89	(Al _{0.20} Cr _{0.50} Si _{0.30})N	(Ti _{0.80} Si _{0.20})(N _{0.9500.05})	有	有	有
	90	(Al _{0.88} Cr _{0.10} Si _{0.02})N	(Ti _{0.80} Si _{0.20})(N _{0.9500.05})	有	有	有
従来 例	91	(Al _{0.50} Ti _{0.50})N	(Ti _{0.80} Si _{0.20})(N _{0.9500.05})	有	有	有
	92	-----	(Al _{0.5} Ti _{0.5})N	有	有	有
	93	(Al _{0.50} Cr _{0.50})N	(Ti _{0.80} Si _{0.20})(N _{0.9500.05})	無	有	有

【0044】

(実施例14)

質量%で、Co:8%、V:2%、Mo:6%、W:50%、Cr:4%、C:1%、残部がFeからなる外径

12mmの高速度鋼製4枚刃の波状切刃を有する粗加工用エンドミルに被覆を行い、これを用いて切削試験を行なった。被覆前の処理として、研削加工時に発生した切れ刃近傍のバリやカエリをダイヤモンド粒子とゴム状樹脂の混合材を切れ刃のすくい面側から投射することにより除去した。工具表面を脱脂するためにアルカリ洗浄液中で6分間洗浄し、純水で中和洗浄した。被覆は、AIP装置内に工具をセットし、真空中450度で1時間の*

*脱ガス加熱工程と、Arイオンによる被覆基体のクリーニング処理を行なった。表8に皮膜の夫々の組成を示し、A層を約3 μ m、B層を約1 μ mの厚さで被覆した。この時、AIP装置とスパッタリング装置を別に設けて被覆することも可能である。硬質皮膜の被覆方法を表8に併記する。

【0045】

【表8】

試料 番号	A層又は下層膜			B層又は上層膜					ハイ スエ ンド ミル (分)	ハイ スエ ンド ミル (穴)	超硬 エンド ミル (m)
	皮膜組成 (原子比)	膜厚 μ m	被覆 方法	皮膜組成 (原子比)	膜厚 μ m	被覆 方法	525~5 35eV結 合強度 有無	I(Si -N) (%)			
本 発 明 例	94 (Al _{0.65} Cr _{0.35})N	3.0	AIP	(Ti _{0.80} Si _{0.20}) (N _{0.9500} .05)	0.5	AIP	有	72	68	659	38
	95 (Al _{0.60} Cr _{0.35} Si _{0.05}) N	3.0	AIP	(Ti _{0.80} Si _{0.20}) (N _{0.9500} .05)	1.0	AIP	無	47	55	693	37
	96 (Al _{0.60} Cr _{0.35} Si _{0.05}) (N _{0.9300} .07)	3.0	AIP	(Ti _{0.80} Si _{0.20}) (N _{0.9500} .05)	1.0	AIP	有	77	74	783	48
	97 (Al _{0.60} Cr _{0.35} Si _{0.05}) (N _{0.9500} .05)	3.0	AIP	Ti _{0.9800} .02	1.0	UMS	有	-	51	543	32
	98 (Al _{0.60} Cr _{0.35} Si _{0.05}) (N _{0.9780} .03)	3.0	AIP	Ti _{0.8800} .02B 0.0300.07	1.0	AIP	有	-	52	562	32
	99 (Al _{0.60} Cr _{0.35} Si _{0.05}) N	3.0	AIP	(Ti _{0.80} Si _{0.20}) (N _{0.9500} .05)	1.0	UMS	有	57	67	722	35
比 較 例	100 (Al _{0.20} Cr _{0.75} Si _{0.05}) N	3.0	AIP	(Ti _{0.80} Si _{0.20}) (N _{0.9500} .05)	1.0	AIP	有	73	28	399	15
	101 (Al _{0.50} Cr _{0.20} Si _{0.30}) N	3.0	AIP	(Ti _{0.80} Si _{0.20}) (N _{0.9500} .05)	1.0	AIP	有	73	39	428	24
	102 (Al _{0.88} Cr _{0.10} Si _{0.02}) N	3.0	AIP	(Ti _{0.80} Si _{0.20}) (N _{0.9500} .05)	1.0	AIP	有	73	23	185	12
従 来 例	103 (Al _{0.50} Cr _{0.50})N	3.0	AIP	(Ti _{0.80} Si _{0.20}) (N _{0.9500} .05)	1.0	AIP	無	53	36	421	22
	104 -			(Al _{0.5} Ti _{0.5})N	4.0	AIP	-	-	22	366	12

【0046】

本発明例、比較例の被覆条件は、記載事項がない限り、実施例10と同一条件である。UMS法による被覆条件は、反応圧力が0.08Paでアルゴンと窒素との比率は、アルゴン1に対して窒素3とした。従来例に示すAIP法による被覆条件としては、硬質皮膜の硬度と残留応力のバランスが比較的良い、基体温度500℃、反応圧は3.0Paで負バイアス電圧を100Vの条件を用いた。被覆前の処理は本発明皮膜と同様の処理を行なったものを使用した。被覆後は硬質皮膜表面の凸部をブラスト処理により平滑にした。得られた硬質皮膜被覆エンドミルを用いて、下記条件の切削試験を行い、エンドミルが切削不能に至るまでの時間、各層の膜厚、X線光電子分光分析による解析において525~535eV

の範囲における結合強度の有無並びにI(Si-N)の強度比率を併記する。結果を表8に示す。

(切削条件)

40 切削方法：エンドミルによる粗加工

被削材：SKD11(硬さHB219)

切り込み：Rd6mm、Ad12mm

切削速度：25m/min

送り量：0.05mm/刃(テーブル送り量：107mm/min)

切削油：なし(乾式によるエアブロー)

表8より、本発明の硬質皮膜をエンドミルに被覆した本発明例94~99は、従来例103、104と比較して切削不能に至るまでの切削時間が長く、耐摩耗性に優れている。本発明例95は525~535eVの範囲に

結合強度ピークが確認されず、またSiの結合のうちI(Si-N)の比率が55%未満であるが、従来例に比べ切削時間が長く耐摩耗性に優れている。本発明例99は、TiとSiを夫々独立したスパッタリングカソードでUMS法により被覆したものであるが、従来例103、104に比べ切削時間が長い。比較例100は、下層膜のxの値が0.2の場合であるが、本発明例94~99に比べ耐摩耗性に劣る。比較例101は、下層膜のyの値が0.3の場合であるが、本発明例94~99に比べて耐摩耗性に劣る。

【0047】

(実施例15)

質量%で、Co:8%、V:1.6%、Mo:6.5%、W:5.5%、Cr:4.2%、C:1.0%、残部がFeからなる高速度鋼製の外径6mmのドリルを用い、実施例14と同じ方法でドリル表面に表8に示す組成からなる硬質皮膜を形成した。得られた硬質皮膜被覆ドリルを用いて、下記条件の切削試験を行い、切削不能に至るまでの平均穴あけ数を併記する。平均穴あけ個数は3本の平均値を示す。結果を表8に併記する。

(切削条件)

切削方法:穴あけ加工(各3本切削)

被削材:SCM440(HRC30)

切削速度:35m/min

送り量:0.15mm/rev

穴深さ:30mm(止まり穴)

切削油:水溶性エマルジョン型切削油

表8より、本発明例94~99は、従来例103、104と比較して平均穴あけ数多く、切削寿命が長い。

【0048】

(実施例16)

質量%で、Co:6%、TaC:0.2%及びその固溶体、残部が平均粒径0.4μmのWCからなる超微粒超硬合金製の外径8mmのエンドミルを用い、実施例14と同じ方法でエンドミル表面に表8に示す組成からなる硬質皮膜を形成した。得られた硬質皮膜被覆エンドミルを用いて、下記条件の切削試験を行い、切削不能に至るまでの時間を併記する。結果を表8に示す。

(切削条件)

切削方法:エンドミルによる側面切削

被削材:SKD11(HRC63)

切削速度:200m/min

テーブル送り量:2000m/min

切り込み:Rd0.1mm、Ad12mm

切削油:なし(乾式によるエアブロー)

表8より、本発明例94~99は、従来例103、104と比較して切削不能に至るまでの切削長が長く、耐摩耗性に優れている。本発明例は、基体並びに2層間の密着性に極めて優れ、同時に耐高温酸化特性及び皮膜硬度改善により、大幅に切削寿命が向上した。

【0049】

(実施例17)

質量%で、Co:8%、V:3%、Mo:5%、W:5%、Cr:4%、C:1.2%、残部がFeからなる粉末高速度鋼、HRC64からなる冷間加工用プレス金型に被覆を行い、プレス試験を行なった。被覆前の処理として、バリ、カエリ及び機械加工面をダイヤモンド粒子もしくはアルミナ粒子等を投射することにより研磨加工した。工具表面を脱脂するためにアルカリ洗浄液中で8分間洗浄し、純水で中和洗浄した。被覆は、アークイオンプレーティング装置内に工具をセットし、真空中300℃で1時間の脱ガス加熱工程と、Arイオンによる被覆基体のクリーニング処理を行なった。表9に皮膜の夫々の組成を示した。この時、必要に応じ、AIP法による被覆後、スパッタリング装置に挿入することによりスパッタリングによる被覆処理も可能である。また被覆前にプラズマ窒化法等により、窒化層を形成し、その上層に本発明皮膜を被覆することも可能であり好ましい。冷間加工用プレス金型表面に表9に示す組成からなる硬質皮膜を形成し、被加工材の寸法誤差が±0.05mmの範囲を越えた寸法変化が生じた時のショット数を表9に併記する。

(プレス条件)

方法:冷間成形プレスダイ

被加工材:SUS系(肉厚0.1mm)

【0050】

【表9】

試料 番号	A層又は下層膜			B層又は上層膜					耐久性 シヨツ ト数 (個)
	皮膜組成 (原子比)	膜厚 (μm)	被覆 方法	皮膜組成 (原子比)	膜厚 (μm)	525~535 eV結合強 度有無	I(Si -N) (%)	被覆 方法	
本発 明例	105 (Al _{10.60} Cr _{0.35} Si _{0.05}) (NO _{0.93} CO _{0.07})	3.0	AIP	(Ti _{10.80} Si _{0.20}) (NO _{0.95} CO _{0.05})	1.0	有	77	AIP	24000
比較 例	106 (Al _{10.88} Cr _{0.10} Si _{0.02}) (NO _{0.95} CO _{0.05})	3.0	AIP	(Ti _{10.80} Si _{0.20}) (NO _{0.95} CO _{0.05})	1.0	有	73	AIP	1200
従来 例	107 -	-	-	TiN	5.0	-	-	AIP	500
例	108 -	-	-	(Al _{10.5} Ti _{0.5})N	4.0	-	-	AIP	200

【0051】

表9より、本発明例105の硬質皮膜被覆冷間加工用プレス金型は、従来例107、108と比較して、耐久性に優れている。

以上詳述した通り、(AlCr)N系硬質皮膜に酸素又は酸素とSiを含有させることにより、硬度、密着性、耐摩耗性、及び耐高温酸化特性を向上させることができる。このような硬質皮膜をエンドミル、ドリル等の切削工具や耐摩耗工具に形成すると、切削寿命を著しく向上させることができる。これらの改善により、上記特性が要求される部材の製造コストを大幅に低減させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】図1は、本発明例1のCr-O及びAl-Oの結合エネルギーを示す。

【図2】図2は、本発明例1のCr-N及びCr-Oの結合エネルギーを示す。

【図3】図3は、本発明例1のAl-N及びAl-Oの結合エネルギーを示す。

【図4】図4は、本発明例1のX線回折を示す。

【図5】図5は、(AlCr)(NO)系皮膜及び(A1Cr)N系皮膜におけるAl添加量と硬度との関係を示す。

【図6】図6は、本発明例5及び比較例9における変位量と荷重との関係を示す。

【図7】図7は、本発明例16のX線光電子分光分析結果によるワイドスペクトルプロファイルを示す。

【図8】図8は、本発明例16のX線回折を示す。

【図9】図9は、本発明例19のX線光電子分光分析によるナロースペクトルプロファイルを示す。

【図10】図10は、本発明例23のX線光電子分光分析によるナロースペクトルプロファイルを示す。

【図11】図11は、本発明例26及び比較例9における変位量と荷重との関係を示す。

【図12】図12は、(AlCrSi)(NO)系皮膜及び(A1Cr)N系皮膜におけるAl添加量と硬度との関係を示す。

【図13】図13は、本発明例40の硬質皮膜の断面を電界放射型透過電子顕微鏡写真を示す。

【図14】図14は、図13に示す結晶粒2の領域を電子線エネルギーロス分光法により分析した結果を示す。

【図15】図15は、図13中で粒界における矢印で示す部分を電子線エネルギーロス分光法により分析した結果を示す。

【図16】図16は、本発明例40の硬質皮膜のX線光電子分光スペクトルを示す。

【図17】図17は、本発明例40の硬質皮膜のX線光電子分光分析による膜厚方向の元素分析結果を示す。

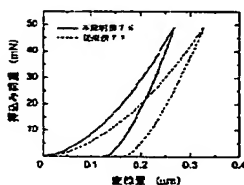
【図18】図18は、本発明例40においてX線光電子分光分析のスペクトルを示す。

【図19】図19は、本発明例76と従来例77との荷重変位曲線を示す。

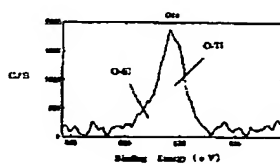
【図20】図20は、本発明例のX線光電子分光分析によるスペクトルプロファイルを示す。

【図21】図21は、本発明例のX線光電子分光分析によるスペクトルプロファイルを示す。

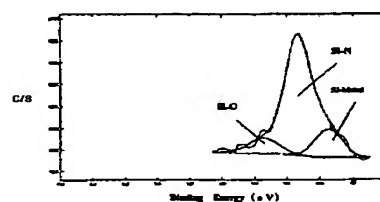
【図19】



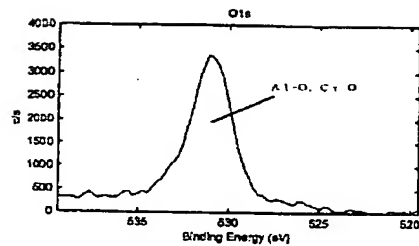
【図20】



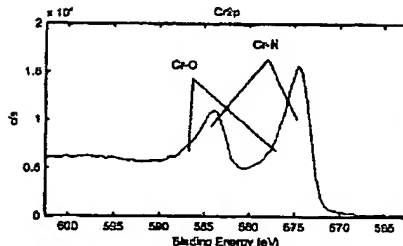
【図21】



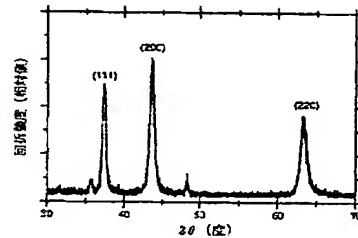
【図 1】



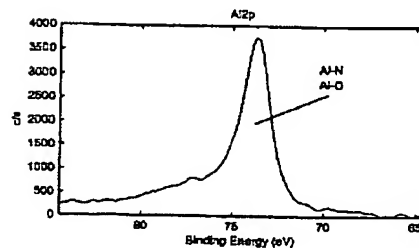
【図 2】



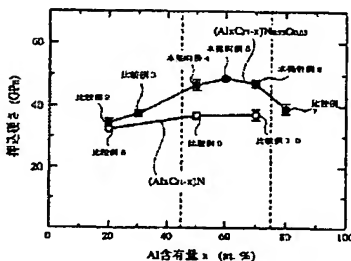
【図 4】



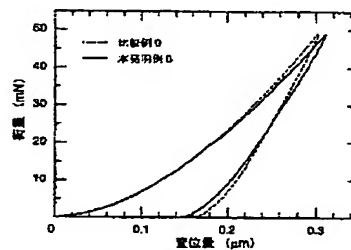
【図 3】



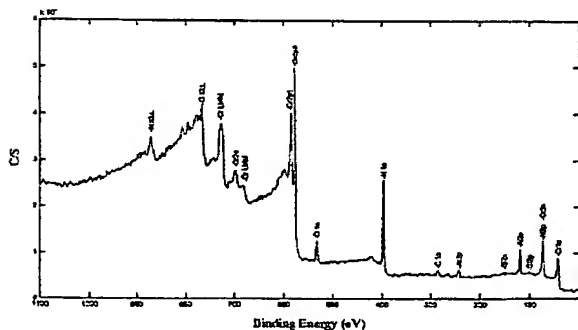
【図 5】



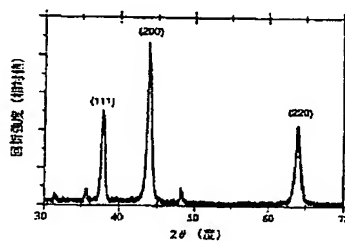
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図 10】

【図 9】

